

## GAS SENSOR ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

Publication number: JP2003232769

Publication date: 2003-08-22

Inventor: GAKU TAKESHI, HOTTA TAIDO; FUJII NAMJI

Applicant: DENSO CORP

Classification:

- International: G01N27/409; G01N27/407; G01N27/409; G01N27/407;  
(IPC 1-7): G01N27/409

- European: G01N27/407D

Application number: JP20020291519 20021003

Priority number(s): JP20020291519 20021003; JP20010368815 20011203

Also published as:

US7156967 (B2)

US2004007462 (A1)

DE10256476 (A1)

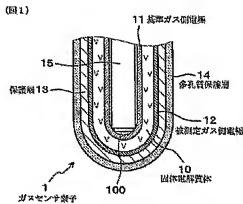
Report a data error here

## Abstract of JP2003232769

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a gas sensor element capable of trapping a poisonous substance in a porous protective layer, preventing it from reaching an electrode on the side of a gas to be measured, and maintaining a stable sensor output over a long period and to provide its manufacturing method.

**SOLUTION:** The gas sensor element is comprised of a solid electrolytic body 10, the electrode 12 on the side of the gas to be measured provided for the solid electrolytic body 10 to be in contact with the gas to be measured, and an electrode 11 on the side of a reference gas to be in contact with the reference gas. The electrode 12 on the side of the gas to be measured is covered with the porous protective layer 14 made of a heat-resistant metal oxide containing a getter material, and the getter material is an alkali silicate.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-232769

(P2003-232769A)

(43) 公開日 平成15年8月22日 (2003.8.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 1 N 27/409

識別記号

F I

G 0 1 N 27/58

データベース<sup>\*</sup>(参考)

B 2 G 0 0 4

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-291519(P2002-291519)

(22) 出願日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(31) 優先権主張番号 特願2001-368915(P2001-368915)

(32) 優先日 平成13年12月3日 (2001.12.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 郭 剛

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社

社デンソー内

(72) 発明者 堀田 泰道

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社

社デンソー内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

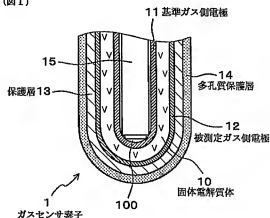
(54) 【発明の名称】 ガスセンサ素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 被毒物が多孔質保護層においてトラップされ、被測定ガス側電極への到達が防止され、長期に渡って安定したセンサ出力を維持できるガスセンサ素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 固体電解質体10と、該固体電解質体10に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極12及び基準ガスと接する基準ガス側電極11とよりなり、上記被測定ガス側電極12はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層14で覆われ、上記ゲッター材はアルカリケイ酸塩である。

(図1)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材はアルカリリチウム酸塩であることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項2】 固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材は結晶性シリカであることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項3】 固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材はアルカリリチウム酸塩及び結晶性シリカの2種からなることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項4】 請求項1及び3において、上記アルカリリチウム酸塩はオルトケイ酸リチウム( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ )、メタケイ酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )、二ケイ酸リチウム( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )、二ケイ酸六リチウム( $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ )、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_3\text{Si}_3\text{O}_8$ より選択される1種以上であることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項5】 請求項2及び3において、上記結晶性シリカはシリカ微結晶、トリジマイト、クリストバライト、石英より選択される1種以上であることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項6】 固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材はSi及び/又はSi含有化合物をトラップ可能な金属及び/又は化合物、Pb及び/又はPb含有化合物をトラップ可能な金属及び/又は化合物を含有する1種以上の化合物からなることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項7】 固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材は複合酸化物であり、該複合酸化物はアルカリ金属酸化物と5価又は6価の遷移金属酸化物からなることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項8】 請求項7において、上記複合酸化物はアルカリ金属のタンタステン酸塩又はアルカリ金属のモリブデン酸塩化合物であることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項9】 請求項8において、上記複合酸化物は、 $\text{Li}_2\text{W}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{W}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{W}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Li}_6\text{W}_6\text{O}_{18}$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$ より選択されるいずれか1種以上であることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項において、上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層に対する上記ゲッター材の含有量は0.3～70wt%であることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項において、上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層の厚みは20～300 $\mu\text{m}$ であることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項において、上記ゲッター材の平均粒径は0.1～1 $\mu\text{m}$ であることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項において、上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ より選択される1種以上の粒子材料より構成されるマトリックスを含有することを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項14】 請求項1～13のいずれか1項において、上記被測定ガス側電極と直に接するゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を少なくとも1層有することを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項15】 請求項1～13のいずれか1項において、上記被測定ガス側電極と上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層との間にゲッター材を含まない他の耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を有することを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項16】 固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子を製造する際に、上記被測定ガス側電極をゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆うあたり、耐熱性金属酸化物で上記被測定ガス側電極を被覆して耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を少なくとも1層形成し、ついで熱処理によりゲッター材となるゲッター材原材料成分を含む溶液に上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層に対し含浸し、その後乾燥、熱処理を施して、上記ゲッター材を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を得ることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【請求項17】 固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガス

と接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子を製造する際に、上記被測定ガス側電極をグッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆うにあたり、グッター材原料成分を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層用材料をガラス溶射して、グッター材を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を得ることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【請求項18】 固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子を製造する際に、上記被測定ガス側電極をグッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆うにあたり、グッター材原料成分を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層用材料をスラリー化し、得たスラリーを塗布し、その後乾燥、焼処理してグッター材を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を得ることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【請求項19】 請求項17及び18において、上記被測定ガス側電極を直接覆うグッター材を含まない耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を設けた後に、該多孔質保護層を直接覆うようにグッター材を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を設けることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【請求項20】 請求項16～19のいずれか一項において、上記グッター材は、アルカリ性酸塩、結晶性シリカ及びアルカリ金属酸化物と5種又は6種の遷移金属酸化物からなる複合酸化物より選択するいずれか1種以上からなることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、例えば内燃機関で燃焼に供給される混合気の空燃比と密接な関係にある排気ガス中の酸素濃度を検出する酸素センサ等に内蔵するガスセンサ素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 自動車用エンジンの排気管に設置して使用する酸素センサが内蔵するガスセンサ素子としては、 $ZrO_2$  固体電解質層を用いた酸素濃度起電力式のガスセンサ素子がよく知られており、実用化されている。

【0003】 上記酸素センサの先端部分に酸素を検出可能なガスセンサ素子を設け、該ガスセンサ素子は、有底円筒型の固体電解質体と、該固体電解質体の内側に設けた基準ガス室の内側面に基準ガス側電極、上記固体電解質体の外側面に被測定ガス側電極、該被測定ガス側電極を覆う多孔質保護層からなる。

【0004】 上記ガスセンサ素子の内側に設けた基準ガス室にはヒータを挿入することがある。上記多孔質保護層は、例えばセラミックコーティング層、又はセラミッ

クコーティング層とそこに例えば $\gamma-Al_2O_3$  層を設けた複層で構成する。排気管を流通する排気ガスが、上記セラミックコーティング層や上記 $\gamma-Al_2O_3$  層を通過して上記被測定ガス側電極に達することで、センサ出力を得る。

【0005】 ところで近年の排気ガス規制強化により、エンジンの燃焼制御をより精密に行う必要性が生じている。そのため、自動車エンジンの排気管の酸素センサに内蔵して使用するガスセンサ素子に対しては、より過酷な使用環境に晒される中でセンサ特性が変化する、より安定であることが不可欠の要件となっている。

【0006】 ガスセンサ素子出力は、未燃成分を含んだ排気ガスが被測定ガス側電極に到達した後、この電極上で触媒反応が生じることで平均酸素濃度が得られ、この濃度と基準ガス室に導入した大気酸素濃度差により発生する。

【0007】 ガスセンサ素子出力の重要な特性は、図4に示す出力が急変する入点である。酸素センサを利用した自動車エンジンの制御は、基準電圧に対してリッチカーブを判定してフィードバック制御するが、該フィードバック制御を精密に行うためには、上記の急変点（以下制御入と呼ぶ）の安定化が非常に重要である。つまり、外部雰囲気の変動にかかわらず、制御入が図4にかかる線図上で常に特定の位置にあることが重要である。更に、リッチ、リッチ変化に対するガスセンサ素子の応答性も同様に重要である。

【0008】 実使用環境下で上述した制御入や応答性といったセンサ特性が変化する大きな要因は、燃料であるガソリン中のPb、S等の成分、ガasket、オイルやエンジンのシール材中に含まれるSi成分から生成した気相状のSi等の被毒物がガスセンサ素子の多孔質保護層を通過して被測定ガス側電極表面に到達し、被毒物が被測定ガス側電極の表面を被覆し、電極の活性が損なわれるためである。なお、この現象をガスセンサ素子の被毒劣化と呼ぶ。

【0009】 特公平8-10210号には、被測定ガス側電極の多孔質保護層に、周期律表におけるIIA族元素及びその化合物（酸化物を除く）の1種以上からなるSi反応性成分を多孔質保護層素材に含有させることにより、Si被毒によるセンサ特性劣化を防止する方法が提案されている。上記技術では、Si成分を化学反応させ、Siのみの付着を防止する効果がある。

【0010】

【特許文献1】 特公平8-10210号公報

【特許文献2】 特公平6-502014号公報

【0011】

【解決しようとする課題】 しかしながら、もっと苛酷な耐久条件、つまりSi等の被毒物が高濃度で、長時間さらされるような場合、従来技術では充分なSi被毒防止効果が得られず、ガスセンサ素子の劣化が目立ってくる

という問題があった。

【0012】IIIA族元素を含む化合物、IIIA族元素のケイ酸塩は一般的に融点が高いが故に、低温かつ高Si濃度、長時間という条件下で、Si等の被毒物を充分有効に多孔質保護層においてトラップできるとはいえない。

【0013】別の従来技術として特表平6-502014号がある。これは、ガスセンサ素子の多孔質保護層に、アルカリ金属酸化物と3価の元素を含む熱安定性金属酸化物とからなる混合酸化物を含有させることによって、Si、Pb等の被毒物に抗する有利なゲッター作用を生じせしめることが記載されている。

【0014】しかし、この従来技術はゲッター材（被毒物をトラップする主体となる材料）がアルカリ金属酸化物と3価又は4価酸化物の混合酸化物であるために、長期間使用すると、ガスセンサ素子が曝される急激な温度変化と雰囲気変化という使用環境によって、遊離のアルカリ酸化物成分が不安定となり、他の安定な化合物、例えばアルカリ炭酸塩や水酸化物に変わりやすくなる。遊離のアルカリ酸化物成分が変化した場合、体積が膨張し、多孔質保護層の目詰りや多孔質保護層の剥離を招き、被毒物のトラップ作用が低下したり、ガスセンサ素子の応答性が低下してしまうおそれがある。

【0015】このように、従来の被毒物トラップ技術では、雰囲気温度が低い、被毒物の濃度が高い等といった条件の元で長期にわたって安定したガスセンサ素子の出力を維持することが難しかった。

【0016】本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、被毒物が多孔質保護層においてトラップされ、被測定ガス側電極への到達が防止され、長期に渡って安定したセンサ出力を維持できるガスセンサ素子及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0017】

【課題の解決手段】第1の発明は、固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材はアルカリケイ酸塩であることを特徴とするガスセンサ素子にある（請求項1）。

【0018】第2の発明は、固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材は結晶性シリカであることを特徴とするガスセンサ素子にある（請求項2）。

【0019】第3の発明は、固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセン

サ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材はアルカリケイ酸塩及び結晶性シリカの2種からなることを特徴とするガスセンサ素子にある（請求項3）。

【0020】第4の発明は、固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材はSi及び/又はSi含有化合物をトラップ可能な金属及び/又は化合物、Pb及び/又はPb含有化合物をトラップ可能な金属及び/又は化合物を含有する1種以上の化合物からなることを特徴とするガスセンサ素子にある（請求項4）。

【0021】第5の発明は、固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子であって、上記被測定ガス側電極はゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、上記ゲッター材は複合酸化物であり、該複合酸化物はアルカリ金属酸化物と5価又は6価の遷移金属酸化物からなることを特徴とするガスセンサ素子にある（請求項5）。

【0022】第1～第5の発明において、被測定ガス側電極は耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆われ、この耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層はゲッター材を含有させる。発明者らは、特に気相の被毒物（主としてSi、Pb）をトラップすることに対して鋭意検討した結果、アルカリ酸化物等より比較的安定な化合物である上述した各物質をゲッター材として使用することで、ゲッター材が、特に低温時にSi、Pb等の気相の被毒物と反応してこれをトラップし、被測定ガス側電極の被毒物防止に特に有効であることを突き止めた。さらに、上述したゲッター材を含んだ多孔質保護層は被毒物をトラップした際に、多孔質保護層の目づまり等が生じにくく、通気性が損なわれ難い。よってガスセンサ素子を長期間被測定ガスにさらしても応答性低下が生じ難い。

【0023】以上、本発明によれば、被毒物がゲッター材を含んだ多孔質保護層においてトラップされ、被測定ガス側電極への到達が防止され、長期に渡って安定したセンサ出力を維持できるガスセンサ素子を提供することができる。

【0024】第6の発明は、固体電解質体と、該固体電解質体に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子を製造する際に、上記被測定ガス側電極をゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆うにあたり、耐熱性金属酸化物で上記被測定ガス側

電極を被覆して耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を少なくとも1層形成し、ついで熱処理によりゲッター材となるゲッター材原材料成分を含む溶液を上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層に付着させ、その後乾燥、熱処理を施して、上記ゲッター材を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を得ることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法にある(請求項16)。

【0025】第7の発明は、固体電解質と、該固体電解質に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子を製造する際に、上記被測定ガス側電極をゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆うにあたり、ゲッター材原材料成分を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層用材料をプラズマ溶射して、ゲッター材を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を得ることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法にある(請求項17)。

【0026】第8の発明は、固体電解質と、該固体電解質に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極及び基準ガスと接する基準ガス側電極とからなるガスセンサ素子を製造する際に、上記被測定ガス側電極をゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層で覆うにあたり、ゲッター材原材料成分を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層用材料をスラリー化し、得たスラリーを塗布し、その後乾燥、熱処理してゲッター材を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を得ることを特徴とするガスセンサ素子の製造方法にある(請求項18)。

【0027】第6～第8の発明によって、被毒物がゲッター材を含む多孔質保護層においてトラップされ、被測定ガス側電極への到達が防止され、長年に渡って安定したセンサ出力を維持できるガスセンサ素子の製造方法を提供することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】第1の発明(請求項1)はゲッター材としてアルカリイオン酸塩を用い、第2の発明(請求項2)は結晶性シリカを用いた。また、第3の発明(請求項3)はゲッター材としてアルカリイオン酸塩と結晶性シリカの双方を用いた。

【0029】第1の発明にかかる多孔質保護層では、アルカリイオン酸塩はアルカリ性が強いので、比較的低温でもシリカ(すなわち $\text{SiO}_2$ )と反応して、 $\text{Si}$ 含有率の高いより安定したアルカリイオン酸塩の結晶を生成する。高温時はこれらの結晶が結晶核として作用し、過剰な $\text{Si}$ 成分による生じる非晶質 $\text{SiO}_2$ を安定して結晶核表面に吸着して、非晶質 $\text{SiO}_2$ を結晶化させることでシリカのトラップを行うことができる。

【0030】また、第2の発明にかかる多孔質保護層では、ゲッター材が結晶性シリカの場合、該結晶性シリカが主として結晶核として働くため、 $\text{Si}$ 成分は容易に結

晶性シリカの表面に吸着することができ、このように化学反応ではなく、ゲッター材として結晶性シリカを用いることで非晶質 $\text{SiO}_2$ を結晶化させてトラップを行うことができる。アルカリイオン酸塩と結晶性シリカの双方を含む多孔質保護層を有する第3の発明では、上述した二つの作用効果を利用して被毒物を多孔質保護層において効率よくトラップすることができる。

【0031】また、第4の発明にかかるゲッター材は(a)、(b)のいずれか1種以上からなる。また、(a)と(b)との両化合物からなる複合化合物でもよいし、1種類の化合物で $\text{Si}$ 及び/又は $\text{Si}$ 化合物のトラップと $\text{Pb}$ 及び/又は $\text{Pb}$ 含有化合物のトラップとの機能を備える材料があれば、それを含有する化合物からゲッター材を構成することもできる。ここに(a)は $\text{Si}$ 及び/又は $\text{Si}$ 含有化合物をトラップ可能な金属及び/又は化合物、(b)は $\text{Pb}$ 及び/又は $\text{Pb}$ 含有化合物をトラップ可能な金属及び/又は化合物を含有する1種以上の化合物である。

【0032】(a)にかかる化合物としては、後述するアルカリイオン酸塩、結晶性シリカなど、(b)にかかる化合物としては、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等の5価又は6価の遷移金属酸化物からなる複合化合物を用いることができる。

【0033】また、第5の発明にかかる多孔質保護層のゲッター材は複合化合物である。この複合化合物は、アルカリ金属酸化物と5価又は6価の遷移金属酸化物からなる。アルカリ金属酸化物は $\text{Si}$ や $\text{Pb}$ 等の被毒物の成分とよく低温で反応し、融点も高い酸塩より相対的に低いので、低温時に被毒物中の成分と反応してこれを充分トラップすることができる。そして、5価又は6価の遷移金属酸化物は、例えば $\text{Pb}$ など、被毒物に含まれる2価の元素を充分トラップすることができる。

【0034】第5の発明にかかるゲッター材は、これらの被毒物をトラップした状態で比較的安定な化合物形態として存在するため、長期耐久でも、過酷な温度変化と雰囲気条件に晒されても、被毒物をトラップする効果が低下しない。また、被毒物との反応生成物がアモルファスではなく細かい結晶であるため、アモルファス生成物付着による多孔質保護層の目詰まりも防止される。

【0035】次に、第1～第5の発明にかかる耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層について説明する。上記多孔質保護層は耐熱性金属酸化物からなる粗粒子と細粒子とを混合させて構成することが好ましい。粗粒子間の隙間部分に細粒子が入り込むことで、多孔質保護層の気孔率、細孔径を充分に小さくすることができる。また、多孔質保護層形成時に粗粒子同士がブリッジとなり亀裂の発生を防止できるため、充分に厚い多孔質保護層を容易に得ることができる。

【0036】その際、粗粒子の平均粒子径 $(R_B)$ と細粒子の平均粒子径 $(R_A)$ の比 $(R_B/R_A)$ は5以

上とすることが好ましい。上記細粒子は比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ より選択される1種以上含有する固溶体粒子であることが好ましい。また、粗粒子と細粒子との構成比は、上記粗粒子含有量WBと細粒子の含有量WAの合計量W(=WA+WB)に対する細粒子の含有量WAの重量比(WA/Wの値)は2.0以上とする。と強固な多孔質保護層を得ることができると好ましい。

【0037】また、第1、第3、第5の発明にかかる多孔質保護層は、Ia族元素(アルカリ金属)及びその化合物を含有しているため、高い被毒防止効果と共に優れた耐熱性を備えることができる。

【0038】第1～第5の発明は、後述のごとく有底円筒型の固体電解質に基準ガス側電極と被測定ガス側電極とを設けたコップ型の実験装置に適用することができる。又は、板状の固体電解質に基準ガス側電極と被測定ガス側電極とを設けて構成した板状のガスセンサ素子に適用することもできる。なお、実施例等は酸素濃度の測定を行うガスセンサ素子について記載したが、被測定ガス中に被毒物が存在する雰囲気下利用されるガスセンサ素子一般に本発明を適用することができる。また、ガスセンサ素子の種類も問わず、複数種類のガス濃度が検知できる複合ガスセンサ素子や、 $\text{NO}_x$ センサ素子、HCセンサ素子、COセンサ素子等に本発明を適用することができる。また、実施例に記載したガスセンサ素子は酸素濃度検出方式の素子であるが、限界電流式の素子に対しても適用可能である。なお、限界電流式の素子としては、いわゆる空燃比センサ素子として使われるもの、リーンセンサとして使われるもの等がある。

【0039】また、第1及び第3の発明において、上記アルカリケイ酸塩はオルトケイ酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ )、メタケイ酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )、二ケイ酸リチウム( $\text{Li}_4\text{Si}_2\text{O}_7$ )、二ケイ酸六リチウム( $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ )、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_8\text{Si}_2\text{O}_9$ より選択される1種以上であることが好ましい(請求項4)。上述したリチウムケイ酸塩は細かい化合物結晶粒子である。該リチウムケイ酸塩はアルカリ性が比較的に強く、比較的低温でも $\text{SiO}_2$ と反応して、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等の $\text{Si}$ 含有量の高いもつと安定なアルカリケイ酸塩結晶に順次変化する。

【0040】更に、これら $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等は、反応生成物の融点が比較的高く、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合が2次元又は3次元的に広がる周期構造を有するため、結晶核として働き、有りに次の $\text{Si}$ 成分を吸着し反応してトラップするほか、高温時に過剰な $\text{Si}$ 成分による非晶質 $\text{SiO}_2$ を安定に結晶化させることによりトラップすること。のため、効率よく被毒物をトラップすることができる。また、トラップにより多孔質保護層の目づまり等が生じないため、耐久性にも優れている。よって、長期

に渡って安定したセンサ出力を維持することができるガスセンサ素子を得ることができる。

【0041】また、第2及び第3の発明において、上記結晶性シリカはシリカ微結晶、トリジマイト、クリストバライト、石英より選択される1種以上であることが好ましい(請求項5)。上述したアルカリケイ酸塩と同様に、結晶性シリカとしてこれらの材料を用いた場合、これらの材料が主として結晶核として働き、その表面へ $\text{Si}$ 成分を容易にトラップさせる。このトラップは化学反応を伴わずに、非晶質 $\text{SiO}_2$ をこれらの材料からなる結晶核の表面に結晶化させる。また、これらの材料は粒径が細かい表面面積も広くトラップが効率よくおこなわれる。

【0042】また、被毒物との反応生成物がアモルファスではなく細かい結晶であるため、アモルファス生成物付着による多孔質保護層の目詰まりも防止される。よって、被毒物が多孔質保護層においてトラップされ、被測定ガス側電極への到達が防止され、長期に渡って安定したセンサ出力を維持できる。

【0043】また、第5の発明において、上記複合酸化物はアルカリ金属のタングステン酸塩又はアルカリ金属のモリブデン酸塩化合物であることが好ましい(請求項8)。

【0044】特に、上記複合酸化物は、 $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{WO}_6$ 、 $\text{Li}_5\text{W}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{MoO}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_7$ より選択されるいずれか1種以上であることが好ましい(請求項9)。 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{O}_3$ 等はモリブデン酸塩であり、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{WO}_6$ 等はタングステン酸塩である。これらの塩は $\text{Si}$ や $\text{Pb}$ など被毒物との反応性が高く、また融点もケイ酸塩より相対的に低いため、低温時にアルカリ成分が容易に $\text{Si}$ 成分と反応することができる。さらに、タングステンやモリブデンは2価の元素をトラップすることができる。例えば $\text{Pb}$ 等の被毒物をトラップすることができる。

【0045】また、これらの物質は低温から $\text{Si}$ 等の被毒物の反応性が高いことに加え、比較的稳定な化合物形態として存在するため、長期耐久でも、過剰な温度変化と雰囲気条件に晒されても、被毒物をトラップする効果が低下し難い。また、被毒物との間に生じた反応生成物がアモルファスではなく、細かい結晶であるため、アモルファス生成物付着による多孔質保護層の目詰まりを防ぐ効果もあり、ガスセンサ素子が長期に渡って安定な出力を得ることができる。

【0046】また、第1～第5の発明において、上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層に対する上記ゲッター材の含有量は0.3～70wt%であることが好ましい(請求項10)。これにより充分に被毒物をトラッ

ブ可能な多孔質保護層を得ることができる。含有量が0.3wt%未満であれば、充分に被毒物をトラップできなくなるおそれがあり、含有量が70wt%を超えると、多孔質保護層の熱安定性が損なわれ、耐熱性が低下するおそれがある。なお、上記含有量は次のように定義される。すなわち、ゲッター材を含む多孔質保護層全体の重量をWT、ゲッター材の重量をWGとすると、上記含有量は $\{(WG/WT) \times 100\}$  (wt%)である。

【0047】また、第1～第5の発明において、上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層の厚みは20～300 $\mu\text{m}$ であることが好ましい(請求項11)。これにより、被毒物を充分トラップ可能で応答性に優れたガスセンサ素子を得ることができる。多孔質保護層の厚みが20 $\mu\text{m}$ 以下である場合は、被測定ガスの通過経路長さが短くなり、被毒物を充分トラップできなくなるおそれがあり、厚みが300 $\mu\text{m}$ を超えた場合は、被測定ガスの通過経路長さが長くなり、ガスセンサ素子の応答性が低下するおそれがある。

【0048】また、第1～第5の発明において、上記ゲッター材の平均粒径は0.1～1 $\mu\text{m}$ であることが好ましい(請求項12)。これにより、熱による凝集が生じ難い安定したゲッター材を得ることができる。ゲッター材の平均粒径が0.1 $\mu\text{m}$ 未満である場合は、ゲッター材が熱によって凝集しトラップ効果が失われるおそれがある。また、平均粒径が1 $\mu\text{m}$ を超えた場合は、比表面積が減少し、被毒物のトラップ効率が低下するおそれがある。

【0049】また、第1～第5の発明において、上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ より選択される1種以上の粒子材料より構成されるマトリックスを含有することが好ましい(請求項13)。これらの結晶型を持つアルミナは比表面積が50 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上と大きい故に、Si等の気相の被毒物を吸着する能力が非常に高いため、該多孔質保護層に含有したゲッター材と被毒物の反応を効率よく発生させることができる。さらに、多孔質保護層の目詰まりを起こさなく、被毒物をケイ酸塩等の安定な結晶に変換させることが可能であり、また多孔質保護層が均一な複合構造を有するため、多孔質保護層に優れた熱的な安定性と耐久性とを付与できる。

【0050】更にアルミナからなる多孔質保護層に上述した各ゲッター材を含有させた場合、特にゲッター材がアルカリケイ酸塩や複合酸化物である場合はLi(Na, K)-Si-O系化合物等に加えLi(Na, K)-Si-Al-O系化合物等が被毒物のトラップ過程において発生する。これらのLi(Na, K)-Si-Al-O系化合物等は結晶質で融点も比較的高く、通常のガスセンサの使用最高温度を超える1000℃程度において分解や融解等が発生しない。従って、多孔質保護層にお

いて被毒物がトラップされることで、多孔質保護層に目詰まりが生じにくくなりと共に多孔質保護層の耐熱性を高めることができる。なお、上記多孔質保護層は、 $\gamma$ 、 $\theta$ 又は $\delta$ という異なる結晶型のアルミナのみで構成する。又はこれらの結晶型が混在したアルミナで構成することができる。

【0051】第1～第5の発明において、上記被測定ガス側電極と直に接するゲッター材を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を少なくとも1層有することが好ましい(請求項14)。または、上記被測定ガス側電極と上記耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層との間にゲッター材を含まない他の耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を有することが好ましい(請求項15)。すなわち、第1～第5の発明で、被測定ガス側電極にゲッター材を含まない多孔質保護層を積層し、その上にゲッター材を含む多孔質保護層を積層した構成を備えた素子に適用することができる(後述する図2参照)。また、被測定ガス側電極に直接ゲッター材を含有する多孔質保護層を積層した構成を備えた素子に適用することができる(後述する図3参照)。また、被測定ガス側電極に直接ゲッター材を含有する多孔質保護層を積層し、更にその上にゲッター材を含まない多孔質保護層を備えた素子に適用することもできる。

【0052】また、第6の発明にかかる製造方法では、被測定ガス側電極にゲッター材を含まない多孔質保護層を設け、その後多孔質保護層にゲッター材を含有させる処理を行う。このとき、被測定ガス側電極に多孔質保護層を2層以上設け、そのうち最上層の多孔質保護層にのみゲッター材を含有させることもできる。また、多孔質保護層を設け、ゲッター材を含ませた後、別の多孔質保護層を設けることもできる。

【0053】また、第7と第8の発明は、ゲッター材を含有する多孔質保護層を1工程で形成する方法であり、第7の発明はプラズマ溶射を、第8の発明はスラリーの塗布を利用して多孔質保護層を作製する。なお、スラリーの塗布は、ディッピングや吹き付けによって行うことができる。ゲッター材を含む多孔質保護層を1工程で構成する場合、ゲッター材が多孔質保護層用材料が骨材として備えゲッター材をより強くガスセンサ素子において固定することができる。そして、第7及び第8の発明において、上記被測定ガス側電極を直接覆うゲッター材を含まない耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を設けた後に、該多孔質保護層を直接覆うようにゲッター材を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を設けることが好ましい(請求項19)。すなわち、ゲッター材を含む多孔質保護層を直接被測定ガス側電極に形成することもできるが、ゲッター材を含まない多孔質保護層を設けたその上にゲッター材を含む多孔質保護層を設けることもできる。

【0054】また、第6～第8の発明において、上記ゲ



ッター材は、アルカリケイ酸塩、結晶性シリカ及びアルカリ金属酸化物と5価又は6価の遷移金属酸化物からなる複合酸化物より選択するいずれか1種以上からなることが好ましい(請求項20)。これにより、上述したゲッター材の種類に応じた効果を得ることができ、被毒物が多孔質保護層においてトラップされ、被測定ガス側電極への到達が防止され、長期に渡って安定したセンサ出力を維持できるガスセンサ素子を製造することができ、る。

#### 【0055】

【実施例】以下に、図面を用いて本発明の実施例について説明する。

(実施例1) 本例のガスセンサ素子1は、図1に示すごとく、固体電解質体10と、該固体電解質体10に設けた被測定ガスと接する被測定ガス側電極12及び基準ガスと接する基準ガス側電極11とよりなり、上記被測定ガス側電極12は、図2に示すごとく、ゲッター材141を含有した耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層14で覆われ、上記ゲッター材141はアルカリケイ酸塩であり、被測定ガス側電極12と多孔質保護層14との間には多孔質保護層13を設けた。

【0056】以下詳細に説明する。本例のガスセンサ素子1は、図2に示すごとく、有底円筒型、コップ型の酸素濃度検出素子である。この素子は図3に示すごとく、酸素センサに内蔵される。そして、この酸素センサは、自動車エンジンの排気管に設置され、燃焼に供給される混合気の空燃比と密接な関係にある排気ガス中の酸素濃度から空燃比を検出する。

【0057】図1及び図2に示すごとく、ガスセンサ素子1は、固体電解質体10と該固体電解質体10に設けた一対の被測定ガス側電極12及び基準ガス側電極11とよりなり、これらによって電気化学的セルが構成される。このセルによって排気ガス中の酸素濃度を測定する。上記被測定ガス側電極12を保護すると共に、被測定ガスの拡散を制御する多孔質保護層13、さらに該多孔質保護層13を覆う多孔質保護層14とを有する。また、上記多孔質保護層は $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルの溶射により形成された多孔質層である。

【0058】上記多孔質保護層14は、図2に示すごとく、多数の耐熱性金属酸化物であり、熱的に安定なアルミナ粒子からなる基材から形成された多孔質体である。これらのアルミナ粒子は、連続的に結合して多孔質保護層14を形成している。上記多孔質保護層14の厚みは100 $\mu m$ である。

【0059】また、上記多孔質保護層14は亀裂が入らないように粗粒子と細粒子との混合体からなり、粗粒子の平均粒径が15 $\mu m$ 、材質が $\alpha-Al_2O_3$ 、比表面積が2 $m^2/g$ であり、細粒子の平均粒径が0.2 $\mu m$ 、材質が $\gamma-Al_2O_3$ 、比表面積が100 $m^2/g$ 、基材全重量に対する細粒子の含有率が30重量%である。こ

れにより、粗粒子の隙間を細粒子が効果的に充填し、気相の被毒物との接触面積を大きくすることができ、該多孔質保護層14に含有されたゲッター材が被毒物と接触することができる。また、本例の多孔質保護層14にはゲッター材141の $Li_4SiO_4$ が含有され、ゲッター材141の多孔質保護層14に対する含有量は20wt%であった。

【0060】図3は、本例のガスセンサ素子1を内蔵した酸素センサ2である。酸素センサ2は、電気化学的セルを形成するガスセンサ素子1と、該ガスセンサ素子1を収容するハウジング22とを有する。上記ハウジング22は、略中央部にフランジ231を設けた胴部23を有し、該胴部23の下方には自動車エンジンの排気管に挿入される排気カパー24を有し、上記胴部23の上方には大気と接する大気カパー25を有する。上記排気カパー24は、ステンレス製の内部カパー241と外部カパー242とを有し、上記内部カパー241と外部カパー242には排気ガス導入口243、244を有する。

【0061】一方、上記大気カパー25は、上記胴部23に取り付けられたメインカパー251と該メインカパー251の後端部を覆うサブカパー252とを備え、上記メインカパー251及び上記サブカパー252には図示を省略した大気取り入れ口を設けた。そして、上記酸素センサ2のハウジング22の内部に対し、絶縁部材232を介して、上記ガスセンサ素子1を保持する。また、上記ガスセンサ素子1の基準ガス側電極から延設した端子部、被測定ガス側電極から延設した端子部(共に図示を省略した)に、これらを含むように挟持した金属製の板状端子261、262を設けた。

【0062】そして、上記板状端子261、262は、出力取り出しリード線271、272に接続される。即ち、上記板状端子261、262において、帯状の端子片263、264を接点片265、266に対して突設した。そして上記端子片263、264は、他端283、284を上記リード線271、272と接続したコネクタ281、282の一端285、286に接続した。上記板状端子261、262は逆T字型の金属板を筒状に変形し、上記基準ガス側電極から延設された端子部、上記被測定ガス側電極から延設された端子部を挟持した。そして、金属板のばね弾力性により、上記板状端子261、262と上記基準ガス側電極と上記被測定ガス側電極との間には、適切な接触圧力を付与した。

【0063】一方、上記リード線271、272には、上記酸素センサ2の軸方向に向かう引っ張り力が働くことから、上記コネクタ281、282を介して上記板状端子261、262が引っ張られ、軸方向にスライドすることがある。これを防止するために、上記酸素センサ2の端部には、ゴムブッシュ291、292に挟まれたストップ293を設けた。ストップ293は、上記コネクタ281、282の移動を抑制するものであり、また

上記リード線 271, 272 間の絶縁を保持するため、樹脂材によって形成された。なお、符号 273 は、上記ガスセンサ素子 1 を加熱するヒータ用への通電用ワイヤである。そして、上記酸素センサ 2 は上記排気カバ 24 を自動車エンジンの排気管内に挿入し、上記フラジ 231 によって自動車エンジンの排気管に固定した。

【0064】以上の構成にかかる上記酸素センサ 2 は、図 1 に示すごとく、酸素イオン伝導体である固体電解質 10 の両面に基準ガス側電極 11 及び被測定ガス側電極 12 を設けて電気化学的セルを構成したガスセンサ素子 1 を内蔵して、被測定ガス側電極 12 を排気ガスにさらし、基準ガス側電極 11 を大気さらし、両者がさらされる雰囲気中の酸素濃度差によって生じる電極間の電位差から空燃比を検知する。

【0065】次に本例のガスセンサ素子 1 の製造方法について説明する。まず、所定の形状を有する固体電解質 10 を準備し、内側面及び外側面に白金を無電解メッキにより付着させ、これを熱処理し、基準ガス側電極 11 及び被測定ガス側電極 12 を得た。ついで、上記被測定ガス側電極 12 の表面等を覆うようにプラズマ溶射により  $Al_2O_3 \cdot M$  のシロキシルとなりゲッター材を含み多孔隙質保護層 13 を形成した。ついで、以下の要領で多孔隙質保護層 13 を覆うゲッター材を含む多孔隙質保護層 14 を形成した。

【0066】上記ゲッター材 141 の原材料成分である  $Li_4SiO_4$  に水を加え、多孔隙質保護層 14 用材料の粗粒子及び細粒子を所定の重量づつ加える。その後、全粒子重量の 3〜10 重量%程度の無機バインダーと分散材を加えてスラリーを作製した。このスラリーを固体電解質 10 上の被測定ガス側電極 12 上に形成された多孔隙質保護層 13 を覆うようにディッピング又はスプレーにより付着させ、乾燥させた後、非酸化性雰囲気中 500℃〜900℃で焼付ける。その結果、図 2 に示すごとく、アルミナ粒子にゲッター材 141 が含有された多孔隙質保護層 14 を得た。以上のプロセスを経て、本例にかかるガスセンサ素子 1 を得た。

【0067】本例のガスセンサ素子 1 によれば、 $Li_4SiO_4$  からなるゲッター材 141 を多孔隙質保護層 14 に含有した。 $Li_4SiO_4$  はアルカリ性が強いので、比較的低温でも  $SiO_2$  と反応して、 $Si$  含有率の高い、より安定したアルカリケイ酸塩の結晶を生成する。高温時は、アルカリケイ酸塩の結晶が結晶核として作用し、過剰な  $Si$  成分による生じる非晶質  $SiO_2$  を安定して結晶核表面に吸着して、非晶質  $SiO_2$  を結晶化させてトラップすること、効率的に多孔隙質保護層 14 の目づまり等が生じないため、耐久性にも優れている。

【0068】以上、本例によれば、被検物が多孔隙質保護層においてトラップされ、被測定ガス側電極への到達が防止され、長年に渡って安定したセンサ出力を維持でき

るガスセンサ素子及びその製造方法を提供することができ、

【0069】(実施例 2) 次に、実施例 1 に示すとき、本発明にかかるガスセンサ素子の性能を以下の試験により評価する。すなわち、実施例 1 で示した製造法により、各種ゲッター材を含有させた多孔隙質保護層を有するガスセンサ素子、ゲッター材の含有率、多孔隙質保護層の厚み等を種々に変化させて作製した。また、ゲッター材を構成する粒子としては、平均粒径が 0.1〜1  $\mu m$  となるものを使用した。そして、各ガスセンサ素子についての  $Si$  などの被検物に対する耐久性を測定した。

【0070】試験に用いた試料の一覧及び試験結果を表 1 に記載した。同表より知れるごとく、多孔隙質保護層に対するゲッター材の含有率を 0〜70 wt% まで変化させ、また多孔隙質保護層の厚さを 20〜200  $\mu m$  の範囲内で変化した試料 1〜22 を準備した。また、 $Si$  被検物に対する耐久性は次の要領で測定した。燃料噴射装置付 2000 cc 直列 4 気筒のガソリンエンジンを 3000 rpm で連続的に運転させた。また、この試験において、ガスセンサ素子の温度はヒータを通して発熱させ、600℃に維持した。そして、エンジンに供給する燃料は、ガソリン 1 リットル当たり  $Si$  オイル (メチルシロキサン) を 0.5 cc 添加したものを用いた。

【0071】制御入について説明する。酸素センサを利用した制御は、基準電圧に対してリチカリーナを判定してフィードバック制御するが、該フィードバック制御を精密に行うためには、上記入の急変点 (以下制御入と呼ぶ) の安定化が非常に重要である。つまり、外部雰囲気の変化にかかわらず、制御入が図 4 にかかる線図上で常に特定の位置にあることが重要である。なお、同図の縦軸の電圧とはガスセンサ素子の出力電圧、横軸の  $A/F$  は、上記エンジン内の空燃比である。

【0072】本例の試験では、各試料となるガスセンサ素子を上述の排気量 2000 cc のガソリンエンジンに排気管に取り付け、排気ガス温度が 600℃の状態、ガスセンサ素子温度を 700℃となるまでヒータによって加熱し、自己フィードバック制御を行なった。これと同時に排気管に取り付けた別の  $A/F$  センサで空燃比を精密に測定し、その時の値を制御入点として評価した。このような制御入点の測定を、新品の各試料に対して行った後、各試料となるガスセンサ素子を 200 時間連続して  $Si$  被検物にさらした。その後、前述した評価法で制御入を測定し、被検物耐久前と被検物耐久後の制御入の変化率を得た。制御入の変化率が 0.1% 未満を  $\odot$ 、0.1% 以上 0.3% 未満を  $\times$ 、0.3% 以上 0.4% 未満を  $\Delta$ 、0.4% 以上を  $\bigcirc$  と判定し、表 1 に記載した。

【0073】表 1 に示すごとく、試料 14 と他の試料との対比より明らかであるが、本発明にかかるゲッター材、すなわち、アルカリケイ酸塩 (試料 1〜3、試料 6〜13、試料 15、19)、結晶性シリカ (試料 20〜

22)、複合酸化物(試料4, 5, 16~18)を多孔質保護層に含有することでS i被毒耐久性が向上した。ゲッター材が含有されていない試料14はS i被毒耐久性が悪く、制御入が耐久試験の前後で大きく変動した。

【0074】また、試料1, 6, 9とを比較すると、多孔質保護層の厚さが等しければ、よりゲッター材の含有量を多くすることで、より優れたS i耐被毒性が得られたことがわかった。また、試料1~5の比較より、ゲッター材の種類によって差はあるものの、いずれも適当な量を含有させることで、S i耐被毒性に優れた多孔質保護層が得られることがわかった。また、試料13にかか

る試料は、ゲッター材の含有量が0.2wt%と少ないため、S i耐被毒性についての効果は小さかった。同様に、試料12については多孔質保護層の厚みが薄いため、S i耐被毒性についても同様に効果が小さかった。そのため、本例にかかる多孔質保護層に対しては、ゲッター材は0.3wt%以上含有させることが好ましく、多孔質保護層の厚みも20μm以上とすることが好ましいことがわかった。

【0075】

【表1】

(表1)

試料No.	ゲッター材	含有量 (wt%)	多孔質保護 層厚さ (μm)	制御入変率 (%)	S i被毒 耐久性
1	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	10	100	0.14	○
2	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	10	100	0.14	○
3	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	10	100	0.21	○
4	$\text{Li}_2\text{WO}_4$	10	100	0.21	○
5	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	10	100	0.21	○
6	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	1	100	0.27	○
7	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	0.5	200	0.27	○
8	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	5	200	0.07	◎
9	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	20	100	0.07	◎
10	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	10	200	0.07	◎
11	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	30	50	0.27	○
12	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	50	10	0.34	△
13	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	0.2	200	0.34	△
14	—	0	200	0.48	×
15	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	5	100	0.21	○
16	$\text{Li}_2\text{WO}_4$	20	100	0.14	○
17	$\text{Li}_2\text{WO}_4$	10	200	0.07	◎
18	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	50	100	0.07	◎
19	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	70	50	0.07	◎
20	$\text{SiO}_2$ (クリストバライト)	20	200	0.14	○
21	$\text{SiO}_2$ (クリストバライト)	60	20	0.27	○
22	$\text{SiO}_2$ (クリストバライト)	0.3	200	0.28	○

【0076】(実施例3) 図5に、実施例2で記載した試料9と試料14について、制御入とS i被毒時間との関係を記載した。同図より知れるごとく、本発明にかかるゲッター材を含有した多孔質保護層を設けた試料9はS i被毒時間が増大してもほとんど制御入が変化しなかった。しかし、ゲッター材を設けていない試料14ではS i被毒時間の増大と共に制御入が大きく変化したことがわかった。このように、本発明にかかるゲッター材を多孔質保護層に含有させることで、耐久性に優れ、耐久前後でガスセンサ素子の特性をほとんど変化しないように構成できることがわかった。

【0077】(実施例4) 本例にかかるガスセンサ素子は、被測定ガス側電極を覆うように多孔質保護層を設けた素子である。図6に示すごとく、被測定ガス側電極1

2の表面に耐熱性金属酸化物を溶解し、溶解層を設けた。その後、ゲッター材141を保持させることで、多孔質保護層14を形成した。

【0078】このようにして作製したガスセンサ素子についての性能を、実施例2と同様の方法で試験した。この試験に用いた試料の一覧及び試験結果を表2に記載した。同表より知れるごとく、多孔質保護層に対するゲッター材の含有率が0~20wt%まで変化させ、また多孔質保護層の厚さも30~300μmの範囲内で変化させた試料1~14を準備した。これらの試料のS i被毒耐久性についても、実施例2と同様に、制御入の変率が0.1%未満を◎、0.1%以上0.3%未満を○、0.3%以上0.4%未満を△、0.4%以上を×と判定した。

【0079】同表より知れるごとく、ゲッター材を多孔質保護層に含有することでSi被毒耐久性が向上した。ゲッター材が含有されていない試料L14はSi被毒耐久性が悪く、制御入が耐久試験の前後で大きく変動した。また、試料L13にかかる試料は、ゲッター材の含有量が0.2wt%と少ないため、Si耐被毒毒性について効果が小さかった。同様に、試料L12については多

孔質保護層の厚みが薄いため、Si耐被毒毒性について効果が小さかった。そのため、本例にかかる多孔質保護層に対しては、ゲッター材は0.3wt%以上含有させることが好ましく、多孔質保護層の厚も50μm以上とすることが好ましいことがわかった。

【0080】

【表2】

(表2)

試料No.	ゲッター材	含有量 (wt%)	多孔質保護層厚さ (μm)	制御入変化率 (%)	Si被毒耐久性
L1	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	5	200	0.14	○
L2	$\text{Li}_4\text{SiO}_3$	5	200	0.14	○
L3	$\text{SiO}_2$ (クリストバライト)	5	200	0.21	○
L4	$\text{Li}_4\text{WO}_4$	5	200	0.21	○
L5	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	5	200	0.21	○
L6	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	1	200	0.27	○
L7	$\text{Li}_4\text{SiO}_3$	0.3	200	0.27	○
L8	$\text{Li}_4\text{SiO}_3$	10	300	0.07	◎
L9	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	15	200	0.07	◎
L10	$\text{SiO}_2$ (クリストバライト)	20	100	0.14	○
L11	$\text{SiO}_2$ (クリストバライト)	20	50	0.27	○
L12	$\text{SiO}_2$ (クリストバライト)	20	30	0.34	△
L13	$\text{Li}_4\text{SiO}_3$	0.2	200	0.34	△
L14	—	0	300	0.48	×

【0081】(実施例5) 本例は、被測定ガス側電極の表面を直接ゲッター材を含有する多孔質保護層が覆うガスセンサ素子の製造方法について説明する。所定の形状を有する固体電解質体を準備し、内側面及び外側面に白金を無電解メッキにより付着させ、これを熱処理し、基準ガス側電極及び被測定ガス側電極を得た。

【0082】次に、上記被測定ガス側電極の表面等を覆うようにプラズマ溶射により $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ スピネルよりなりゲッター材を含み多孔質保護層を形成した。その後、ゲッター材となるゲッター材原材料成分を含む溶液を多孔質保護層に対し含浸させた。ゲッター材原材料成分として $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ を、溶媒は水を使用した。また、含浸は上記溶液をディッピングすることにより実現した。その後乾燥、熱処理を施して、ゲッター材を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層を得た。

【0083】このように作製したガスセンサ素子の性能を実施例2に示す方法で評価したところ、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ を10wt%含有させ、保護層厚みを100μmであるガスセンサ素子において、制御入変化率は1.4%、Si被毒耐久性も○という試料1と同様の結果を得た。このように本例にかかる製造方法から応答性に優れたガスセンサ素子が得られたことが分かった。

【0084】(実施例6) 本例も実施例5と同様に、被測定ガス側電極の表面を直接ゲッター材を含有する多孔

質保護層が覆うガスセンサ素子の製造方法について説明する。所定の形状を有する固体電解質体を準備し、内側面及び外側面に白金を無電解メッキにより付着させ、これを熱処理し、基準ガス側電極及び被測定ガス側電極を得た。次に、ゲッター材原材料成分を含有する耐熱性金属酸化物からなる多孔質保護層用材料をプラズマジェットに投入し、溶融させ、上記被測定ガス側電極上に吹き付ける(これがプラズマ溶射である)ことで多孔質保護層を得た。また、ここではゲッター材原材料成分として $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ を、多孔質保護層用材料として $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ を用いた。

【0085】このように作製したガスセンサ素子の性能を実施例2に示す方法で評価したところ、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ を10wt%含有させ、保護層厚みが100μmであるガスセンサ素子において、制御入変化率は1.4%、Si被毒耐久性も○という試料1と同様の結果を得た。このように本例にかかる製造方法から応答性に優れたガスセンサ素子が得られたことが分かった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における、ガスセンサ素子の説明図。

【図2】実施例1における、ガスセンサ素子の要部説明図。

【図3】実施例1における、ガスセンサ素子を内蔵したガスセンサ素子の説明図。

【図4】実施例2における、制御入を示す線図。

【図5】実施例3における、制御入の変化率とS1被毒耐久の時間との関係を示す線図。

【図6】実施例4における、被測定ガス側電極の表面に直接多孔質保護層を設けたガスセンサ素子の要部説明図。

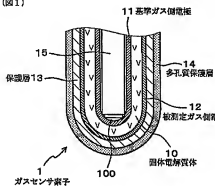
【図7】従来例における、多孔質保護層の上に混合酸化物の層を設けたガスセンサ素子の要部説明図。

【符号の説明】

- 1... ガスセンサ素子,
- 10... 固体電解質体,
- 11... 基準ガス側電極,
- 12... 被測定ガス側電極,
- 14... 多孔質保護層,
- 141... グッター材,

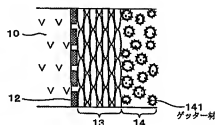
【図1】

(図1)



【図2】

(図2)

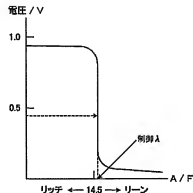
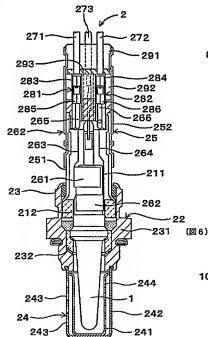


【図4】

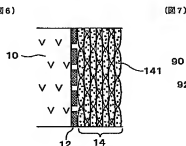
(図4)

【図3】

(図3)

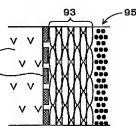


【図6】



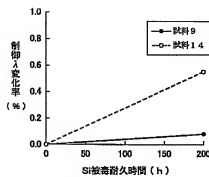
【図7】

(図7)



【図5】

(図 5)



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 並次

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社  
社デンソー内

Fターム(参考) 2G004 BB01 BC02 BE15 BF01 BJ02

BM07